

OPD/OPD

PN - JP1294792 A 19891128

PD - 1989-11-28

PR - JP19880123923 19880523

OPD - 1988-05-23

TI - MAGNESIUM HYDROXIDE FLAME RETARDER AND PRODUCTION THEREOF

IN - SAWADA HIROSHI; MORI TAKASHI; KOMATSU YOSHINOBU; OGUMA AKIO; OGAWA MASAHIRO

PA - MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEM

IC - C01F5/14 ; C09K21/02

OPD/OPD/OPD

TI - Magnesium hydroxide type fire retardant, for olefin] resins - obtd. by wet grinding natural brucite, surface-treating with ammonium salt of fatty acid, etc.

PR - JP19880123923 19880523

PN - JP1294792 A 19891128 DW199002 010pp

- JP7042461B B2 19950510 DW199523 C09K21/02 000pp

PA - (MIZA) MIZUSAWA CHEMICAL IND KK

IC - C01F5/14 ;C08K3/20 ;C08L23/02 ;C09K21/02

AB - J01294792 Mg(OH)2 type fire retardant is obtd by (A) wet grinding natural brucite to median dia (according to Coulter Counter Method) of 2-6 micron; (B) surface-treating wet ground brucite particles with ammonium or amine salt of fatty acid; and (C) drying them. Natural brucite has pref purity of 80-96 % and lattice asymmetry coefft of less than 1×10^{-3} .

Ammonium or amine salt of fatty acid is used pref in amt of 1.5-6.0 wt% as fatty acid to brucite.

- USE/ADVANTAGE - The retardant is pref blended with olefin resins to give them fire retardancy. Mg(OH)2 fire retardant has low reactivity with CO2 wrt its lattice structure and surface activiy and good dispersibility in plastics. So it shows improved resistance to chalking.(0/0)

OPD - 1988-05-23

AN - 1990-013070 [23]

OPD/OPD

PN - JP1294792 A 19891128

PD - 1989-11-28

PR - JP19880123923 19880523

IN - SAWADA HIROSHI; others: 04

PA - MIZUSAWA IND CHEM LTD

TI - MAGNESIUM HYDROXIDE FLAME RETARDER AND PRODUCTION THEREOF

AB - PURPOSE: To suppress reactivity with carbon dioxide gas and improve efflorescence resistance by conducting wet pulverization of natural brucite to obtain grains having a predetermined size, conducting surface treatment of the grains with an ammonium salt of a fatty acid or an amine acid salt, and drying.

- CONSTITUTION: Natural brucite pref. having a purity of 80-96% and a lattice strain coefficient $\leq 1 \times 10^{-3}$ is wet pulverized to obtain grains having a median diameter (Coulter counter method) of 2-6μm, thereby producing a slurry. The slurry is mixed with an aq. emulsion soln. of an ammonium salt of a fatty acid or an amine acid salt (e.g., ammonium oleate) in an amt., in terms of the amt. of fatty acid, of 1.5-6.0wt. %, based on the wt. of the brucite. As a result, a portion of the salt, e.g., ammonium oleate, reacts with the surface of brucite grains, thereby effecting the desired surface treatment. Subsequently, filtering, washing with water and drying are conducted. A pref. product exhibits $2\leq 001/101$ for an X-ray diffraction peak intensity of plane index [001], [101] for product powder.

I - C09K21/02 ;C01F5/14

Derwent WPI
(c) 2009 Thomson Reuters. All rights reserved.

0005032188

WPI Acc no: 1990-013070/

XRAM Acc no: C1990-005805

Magnesium hydroxide type fire retardant, for polyolefin resins - obtd. by wet grinding natural brucite, surface-treating with ammonium salt of fatty acid, etc.

Patent Assignee: MIZUSAWA CHEMICAL IND KK (MIZA)

Inventor: KOMATSU Y; MORI T; OGAWA M; OGUMA A; SAWADA H

Patent Family: 2 patents, 1 countries

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 1294792	A	19891128	JP 1988123923	A	19880523	199002	B
JP 1995042461	B2	19950510	JP 1988123923	A	19880523	199523	E

Priority Applications (no., kind, date): JP 1988123923 A 19880523

Patent Details

Patent Number	Kind	Lang	Pgs	Draw	Filing Notes	
JP 1294792	A	JA	10	0		
JP 1995042461	B2	JA			Based on OPI patent	JP 01294792

Alerting Abstract JP A

Mg(OH)₂ type fire retardant is obtd by (A) wet grinding natural brucite to median dia (according to Coalter Counter Method) of 2-6 micron; (B) surface-treating wet ground brucite particles with ammonium or amine salt of fatty acid; and (C) drying them. Natural brucite has pref purity of 80-96 % and lattice asymmetry coefft of less than 1 x 10 power (-3). Ammonium or amine salt of fatty acid is used pref in amt of 1.5-6.0 wt% as fatty acid to brucite.

USE/ADVANTAGE - The retardant is pref blended with olefin resins to give them fire retardancy. Mg(OH)₂ fire retardant has low reactivity with CO₂ wrt its lattice structure and surface activity and good dispersibility in plastics. So it shows improved resistance to chalking.

Basic Derwent Week: 199002

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-294792

⑬ Int. Cl.

C 09 K 21/02
C 01 F 5/14

⑭ 番別記号

⑮ 庁内整理番号

⑯ 公開 平成1年(1989)11月28日

6958-4H
6959-4C

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全10頁)

⑰ 発明の名称 水酸化マグネシウム系難燃剤及びその製法

⑱ 特願 昭63-123923

⑲ 出願 昭63(1988)5月23日

⑳ 発明者 沢田 宏 山形県鶴岡市新海町11-52

㉑ 発明者 森 騎 山形県鶴岡市本町3-18-48

㉒ 発明者 小松 善伸 山形県鶴岡市大字水沢甲24

㉓ 発明者 小熊 昭夫 山形県鶴岡市新海町7番18号

㉔ 発明者 小川 政英 新潟県新発田市緑町2丁目2番7号

㉕ 出願人 水澤化学工業株式会社 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号

㉖ 代理人 弁理士 鈴木 郁男 外1名

明月 沢田

1. 発明の名称

水酸化マグネシウム系難燃剤及びその製法

2. 特許請求の範囲

(1) 天然鉱ブルーライトを、コールターカンター法によるメタアンモニウムイオンが2乃至6ムロンとなるように湿式粉砕し、この粉砕物を脂肪酸のアンモニウム塩又はアミン塩で表面処理し、次いで乾燥することを特徴とする水酸化マグネシウム系難燃剤の製法。

(2) 天然鉱ブルーライトが8.0乃至9.6%の粒度と 1×10^{-1} 以下の格子歪保険とを有するものである請求項1記載の製法。

(3) 脂肪酸のアンモニウム塩又はアミン塩を、ブルーライト当り脂肪酸として1.5乃至8.0質量%の量で用いる請求項1記載の製法。

(4) 発送したブルーライト型結晶構造を有し且つ2乃至6ムロンのメタアンモニウムイオンと 1×10^{-1} 以下の格子歪保険を有する水酸化マグネシウム粒子と、該粒子の表面を被覆し且つ少なくとも一部がマグ

ネシウム塩を形成している脂肪酸塩とから成り且つ式

$$D_o = \frac{I_{101}}{I_{001}}$$

式中、 I_{101} は試料の面指数 [101] のX線回折ピーク強度であり、 I_{001} は試料の面指数 [001] のX線回折ピーク強度である。

で定義される面内度 (D_o) が2以上であることを特徴とする耐白華性に優れた水酸化マグネシウム系難燃剤。

(5) オレフィン系樹脂に請求項4記載の水酸化マグネシウム系難燃剤を配合して成る難燃性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐白華性に優れた水酸化マグネシウム系難燃剤及びその製法に関する。本発明は更にこの難燃剤を配合した難燃性オレフィン系樹脂組成物に関する。

特開平1-294792(2)

(従来の技術)

水酸化マグネシウムがオレフィン系樹脂等に対する優れた燃焼剤であることは古くから知られており、水酸化マグネシウムを比較的多い量で、必要により金属石鹼と共にオレフィン系樹脂に配合することも広く行われている。

この燃焼剤等に使用する水酸化マグネシウムは、海水又は苦汁中に電性アルカリ又は消石灰水を加えて反応させ、生成物を洗浄、乾燥する方法や、水酸化マグネシウムに少量の水酸化ナトリウムを接着し、オートクレーブ中等で加圧加熱処理する方法(特公昭50-23680号公報)、塩基性マグネシウム塩を、水性媒体中で加圧加熱処理する方法(特開昭52-115799号公報)、水可溶性マグネシウム塩とアンモニアヒドを反応させて水酸化マグネシウム塩を製造する方法(例えば特開昭61-158522号及び62-123014号公報)等が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

従来燃焼剤に使用されている上記の水酸化マグ

ネシウムは、例えば六角板状等の比較的整った粒子形状と比較的均一で緻密な粒度とを有し、オレフィン系樹脂等に対して比較的多量に充填せ得るという利点を有しているが、これらの配合樹脂組成物は未だ解決すべき幾つかの問題点を有している。

その一つは、水酸化マグネシウム系燃焼剤を多量に配合した樹脂組成物を大気中に長期間置くと、成形品表面に白い粉ふきが生ずる、所謂白粉現象と呼ばれる現象を生することである。この白粉現象は、その粉を分析すると炭酸マグネシウムであることから、成形品中に配合されている水酸化マグネシウムが大気中の炭酸ガスと反応することによるものと認められる。

その二つは、公知の水酸化マグネシウム系燃焼剤を配合したオレフィン系樹脂組成物、特に彈性率の比較的大きい樹脂に配合したものでは、破断伸びのような機械的性質がかなり低下することである。

従って、本発明の目的は、従来の水酸化マグネ

シウム系燃焼剤における上記問題点が解決され、耐白粉性と伸び等の機械的性質とに優れた水酸化マグネシウム燃焼剤及びその製法を提供するにある。

本発明の他の目的は、比較的低コストであり且つ製造も容易な水酸化マグネシウム系燃焼剤及びその製法を提供するにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明によれば、天然産ブルーサイトを、コールターカクンター法によるメタアン港が2乃至6μmとなるように粗粒粉碎し、この粗碎物を脂肪酸のアンモニウム塩又はアミン塩で表面処理し、次いで乾燥することを特徴とする水酸化マグネシウム系燃焼剤の製法が提供される。

本発明によればまた、発達したブルーサイト型結晶構造を有し且つ3乃至6μmのメタアン港と 1×10^{-6} 以下の格子歪係数を有する水酸化マグネシウム粒子と、該粒子の表面を破壊し且つ少なくとも一部がマグネシウム塩を形成している脂肪酸塩とから成り且つ式

$$D_o = \frac{I_{101}}{I_{110}} \quad \dots (1)$$

式中、 I_{101} は試料の面指数 [001] のX線回折ピーク強度であり、 I_{110} は試料の面指数 [101] のX線回折ピーク強度である。

で定義される配向度 (D_o) が2以上であることを特徴とする耐白粉性に優れた水酸化マグネシウム系燃焼剤が提供される。

本発明によれば更に、上記特定の水酸化マグネシウム系燃焼剤をオレフィン系樹脂に配合して成る燃焼性樹脂組成物が提供される。

(作用)

本発明では天然産のブルーサイトを水酸化マグネシウムの原料として用いることが一つの特徴である。天然産のブルーサイトでは、ブルーサイト型の結晶構造がよく発達しており、しかも格子歪係数も 1×10^{-6} 以下、特に 6×10^{-6} 以下であるという合成水酸化マグネシウムには認められない特徴を有する。

特開平1-294792(3)

本発明者等は、本発明に至る研究過程において次の如き興味のある事実を見出した。即ち、個々の格子歪係数を有する水酸化マグネシウムの粒群を用意し、この水酸化マグネシウムを炭酸水中に浸漬し、格子歪係数と炭酸マグネシウム生成量との関係を調べ、第1図のは如きに示す結果を得た。第1図の結果から、水酸化マグネシウム粒子表面での炭酸マグネシウムの生成量は、水酸化マグネシウムの格子歪係数と密接な関係があり、格子歪係数が大きくなればなる程、炭酸マグネシウムの生成量が増大するという事実が明らかである。

本発明ではかかる知見に基づき、結晶が良く発達しておりしかも格子歪の比較的小さいものとして天然産のブルーサイトを原料として用いるものである。ところで、天然産のブルーサイトは粒度が粗大であり、そのままでは樹脂中に配合することができない。本発明では、このブルーサイトを湿式粉碎し、しかもコールターカウンター機によるメッシュ径が2万至らぬ。特に2乃至4μのとなるように粒度調整することが第2の特徴である。

次いで得られた粉碎物を脂肪酸のアンモニウム塩又はアミン塩で表面処理し、乾燥することが第3の特徴である。即ち、ブルーサイト粉碎物には、未だ水酸化マグネシウムの活性な面が存在している。この粉碎物を脂肪酸のアンモニウム塩又はアミン塩で表面処理し、このものを乾燥すると、この塩が分解してアンモニアやアミンが揮散し、表面に活性な脂肪酸が残留する。この脂肪酸の少なくとも一部は既往の水酸化マグネシウム・サイトと反応し、活性面のプロッキングが行われる。かくして、本発明によれば、炭酸ガスとの反応性が顕著に抑制された水酸化マグネシウム系酸燃剤が提供されることが了解されよう。しかも、水酸化マグネシウム粒子表面に存在する脂肪酸マグネシウムや脂肪酸は、水酸化マグネシウム粒子を被覆する分散剤として、樹脂中への分散性を助長する作用を示す。

ブルーサイト型水酸化マグネシウム粒子においては、C軸方向〔001〕に平行な面では活性が

る。

ブルーサイトを空氣中で磨滅すると、すり応力によりブルーサイトの周間が容易に分断されて〔001〕面の剝離と再結晶によりX線的に不定形物質となることが知られている（“粘土ハンドブック”第二版、日本粘土学会編、技術出版社（1967年））。かかる公知事実からすると、天然産ブルーサイトは発達した結晶構造を有するとしても、これを粒度調整のため粉碎すると、折角の結晶構造が破壊されることが予測される。しかるに、本発明に従い、天然産ブルーサイトを湿式粉碎すると、このブルーサイトの結晶化度や格子歪係数を実質上変化させることなしに、前述した数段に度調整することが可能なるものである。本発明においては、粒度が上記範囲にあることも重要であり、粒度が上記範囲を越えて大きくなると、樹脂に配合した組成物の燃焼的活性が低下する傾向が顕著となり、一方粒度が上記範囲よりも小さくなると、配合組成物の溶融運動特性や成形性が低下する傾向があり、何れも好まし

少なく、これに対する機断方向の面では活性が大きい。本発明の水酸化マグネシウム系酸燃剤では、粒度が微細化された状態においても、C軸方向への結晶が発達しており、その活性が小さくなっていることも了解されよう。

第2図は、本発明の水酸化マグネシウム系酸燃剤のX線回折像を示す。一方、下記第1表は、ASTMカードによる水酸化マグネシウム（ブルーサイト）のX線回折像を示す。

特開平1-294792(4)

第A表

αλ	I/I ₁	b ₂₁	αλ	I/I ₁	b ₂₁
4.77	10	001	1.0007	0	111
2.726	6	100	0.9643	2	005
2.365	100	101	0.8603	6	114
1.791	55	102	0.9455	8	212
1.573	35	110	0.9685	4	300
1.434	18	111	0.9601	<1	105
1.373	18	103	0.8874	2	204
1.363	2	200	0.8813	2	301
1.310	11	101	0.8843	6	219
1.192	2	004	0.8156	4	315
1.123	10	102	0.7856	4	220
1.110	2	113			
1.092	4	104			
1.034	6	203			
1.030	2	110			

第B表

	一般的範囲	好適範囲
NaO	55.0 ~ 65.0%	55.0 ~ 63.0%
SiO ₂	6.0 ~ 1.0	7.0 ~ 2.0
Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	1.0 ~ 0.1	1.0 ~ 0.2
CaO	4.0 ~ 1.0	3.0 ~ 1.6
灼熱減量	32.0 ~ 25.0	30.0 ~ 26.0

このブルーサイトは、我が国でも京都府大江山、江山、福岡県筑紫門等で産出するが、朝鮮民主主義人民共和国、中華人民共和国四川省等で多量産出する。

天然藍ブルーサイトの粗式粉体は、ブルーサイトの水性スラリーを脱水し、このスラリーを、ボールミル、タワーミル、円形振動ミル、らせん振動振動ミル、遊星形振動研磨、サンドグラインダー、アトマイザー、バルベライザー、スーパー・ミクロンミル、コロイドミル、等に供給して粉砕する。スラリーの粒度は一般に5乃至30微米

第3図と第1図との対比から、本発明の水酸化マグネシウム系触媒は[001]面の結晶が発達していることがわかる。この粒度は、前記式(1)の配向度(D₀)で規定することができる。従来の合成水酸化マグネシウム系触媒は、この配向度(D₀)が1.7以下であるのに対して、本発明のものでは配向度(D₀)が2以上、特に3以上である。この特徴により、本発明の触媒は耐久性に優れていると共に、樹脂に配合したとき、伸びの保持率が大きいという特徴を有する。

(発明の好適実施)

本発明に用いる天然藍ブルーサイト(brucite)は、発達したブルーサイト型結晶構造を有するものであり、一般に0.0乃至0.8%、特に0.5乃至0.6%の粒度と、1×10⁻⁴以下、特に8×10⁻⁵以下の格子歪係数とを有するものが好ましい。その組成の代表例は次の通りである。

%、特に1.0乃至2.5重量%の範囲が適当である。粉砕物の粒度は、前述した範囲にあるのが適当であり、一般に必要でないが、所望により、粉砕スラリーを液体サイクロンに通して分級操作を行ない、所望の粒度のものを取出すこともできる。

この粉砕スラリーに、脂肪酸のアンモニウム塩又はアミン塩を、乳化液の形で添加し、この系を攪拌して表面処理を行う。脂肪酸としては、硬脂酸8乃至20の飽和乃至不飽和脂肪酸、例えばラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキニ酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ベンタデシル酸、ヘプタデシル酸、ノナデカン酸、ベヘン酸、リノレン酸、アラキドン酸、ヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸、大豆油脂肪酸、バーム油脂肪酸、硬化油脂肪酸等の混合脂肪酸等を挙げることができる。これらの内でもオレイン酸が好適である。

これらの脂肪酸をアンモニウム塩の形で用いることが好適であるが、アミン塩を用いることも可

特開平1-294792(8)

き、この場合アミンとしてニ、モノ、ジ、又はトリーエタノールアミン、セルホリン、ビニリクン、ビペリダン等を用いることができる。これらのアンモニウム塩又はアミン塩は、ブルーサイト当たり、固防歯として1.5乃至6.0重量%，特に2.0乃至5.0重量%の量で用いるのがよい。両者の混合搅拌は、特に制限されないが、一般に20乃至90℃、特に40乃至80℃の温度で行うのがよく、添加混合後、或る時間中るやかな搅拌下に熟成させるのがよい。

得られる表面処理スラリーは、減温、遠心分離、沈殿等の手段で水性媒体から固液分離し、乾燥し、解碎して製品とする。

本発明の水酸化マグネシウム系燃焼剤は、種々の燃可性樹脂、特にオレフィン系樹脂の燃焼剤として有用である。オレフィン系樹脂としては、低-、中-又は高-密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブロビレン共重合体、エチレン-ブチレン-1共重合体、ニチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合

体、イオン架橋オレフィン共重合体(アイオノマー)等を挙げることができ、本発明の水酸化マグネシウム系燃焼剤は樹脂量8.0乃至23.0重量%、特に10.0乃至20.0重量%の量で配合することができる。

(発明の効果)

本発明によれば、結晶構造が発達し且つ格子歪係数の小さい天然鉱ブルーサイトを原料として選び、これを粗式粉碎し且つこれを固防歯のアンモニウム塩又はアミン塩で表面処理することにより、粒子構造の点でも、また表面活性の点でも、炭酸ガスとの反応性が抑制され、耐白華性に優れた水酸化マグネシウム系燃焼剤が提供された。かくして、この難燃剤を配合した樹脂成形品は、経時による外観特性に優れているという利点を有する。また、この難燃剤は、その粒子構造及び表面構造に適応して樹脂中への分散性に優れており、配合成形品は、破断時伸びが大きく、機械的強度にも優れているという利点がある。

(実施例)

実施例1

本実施例で、天然ブルーサイト(Brocito)を原料として、耐白華性に優れた水酸化マグネシウム系燃焼剤を製造し、オレフィン系樹脂に配合した組成物について説明する。

天然ブルーサイトとしては、粗研牛島産、米国テキサス州サンクスターのロウス鉱山産とカナダケベック州のアステストス産の3種類(A-1, B-1, C-1)を選んだ。その組成(分析値)、ブルーサイト純度、メリアン径を測定し、下記第1表に示した。

なお、比較のために、海水マグネシウムより合成された合成品水酸化マグネシウム(人社製)についても同様に測定し、第1表に併せて表示した。

以下に本発明で物性測定や同定のために使用した測定方法について記載する。

① 粉末X線回折の測定法: -

常法の粉末X線回折法の手順にしたがい、電

子電気(株)製X線回折装置(グニオメーターPGR-51, レートメーターECR-02)を用いて下記に示す測定条件で測定した。

(測定条件)

ターダクト	60
フィルター	88
ディテクター	50
電圧	40 KV
電流	20 mA
カウントスケール	8000 c/s
時間	1 sec
スキャンスピード	1/6°/sec
チャートスピード	2 cm/sec
ダイバージェンススリット	(101) (202) 1° 2°
レシーピングスリット	0.3 mm
スキャタリングスリット	1° 2°
グランシング角	6°

② 回折線(101)の格子歪係数の測定法: -

上記の手順にて記載の粉末X線回折法の条件下

で測定した回折図を基礎に、ジョンズ(Johns) 平
が提笑している方法手順(“X線工業分析法”
オーム社書店(1965年)参照)に従い、面
指数(101)と(201)内部を高純度シリコン(純度
99.99%)を用いて矯正後、 β (真の半価幅)
を求め、下記式(1)の式(3)を用い、 α (格子歪
度)を求めた。

$$\frac{B \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{c} + 2 \eta \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad \dots (1)$$

λ : $Co-K_{\alpha}$ 線 1.5405 \AA
 θ : ブラック角
 β : 真の半価幅(ラジアン)
 c : 格子子径(入)
 η : 格子歪度

③ 配向度(α)の測定法: -

上記記載の粉末X線回折法で下記に示す測定条件
下で測定した回折図を基礎に、面指数(101)と
(101)の回折ピークの強度を下記配合度(α)式
(2)に代入し、配向度(α)を求めた。

$$\text{配向度}(\alpha) = I(101) / I(101) \quad \dots (2)$$

$I(101)$: ブルーサイド面指数(101)の
ピーク強度(cps)

定量測定した。

内部標準法としては若林(“X線工業分析法”
オーム社書店(1965年)参照)により試料に
予じめシリカゲル粉末(水溶化工業(株)製、
シリトンLP-106)50重量%に、フッ化カルシウム(CaF₂、和光純薬(株)製、試薬純度)を外割
で10重量%添加し、充分均質に混合後、下記測
定条件下で測定した粉末X線回折図の、ブルーサ
イドの場合の面指数(101)、フッ化カルシウムの場合
は面指数(111)の回折ピークの面積比より計算
し、ブルーサイドの含有量をパーセントで求め
た。

(測定条件)

ターゲット	Co
フィルター	K1
ディテクター	SC
電圧	48 KV
電流	20 mA
カウントフルスケール	8000 c/s
時定数	1 sec

特開平1-294792(6)

I(101) : ブルーサイド面指数(101)の
ピーク強度(cps)

(測定条件)

ターゲット	Co
フィルター	K1
ディテクター	SC
電圧	30 KV
電流	15 mA
カウントフルスケール	8000 c/s
時定数	3 sec
スキャンスピード	1°/min
チャートスピード	1 cm/min
ダイバージェンススリット	1°
レシーピングスリット	0.15 mm
スキヤッタリングスリット	1°
グランシング角	8°

④ ブルーサイト純度(%)の測定法: -

試料を上記記載の粉末X線回折法で、下記に示
す測定条件下で測定しした回折図を基礎に、面指
数(101)の回折ピークを用い、内部標準法により

スキャンスピード	1/4°/min
チャートスピード	1 cm/min
ダイバージェンススリット	1°
レシーピングスリット	0.1 mm
スキヤッタリングスリット	1°
グランシング角	8°

⑤ CO₂との反応性テストの測定法: -

35℃におけるCO₂ガス飽和水槽液600 ml
中に試料粉末20 gを加え均質分散せしめた後、
25℃で3日間放置し、次いで、液部を離別後、
固体部を110℃で乾燥し、CO₂との反応性測定
試料とした。

反応性の測定は、上記方法でCO₂と接触せしめた
試料を上記記載の粉末X線回折法と測定条件
により測定した回折図を基礎に、面指数(101)
の回折ピークを用い、標準添加法により定量測定
した。

標準添加法としては、常法により、試料にま
たシリカゲル(上記と同様の水溶化工業(株)
製)を50重量%添加後、外割にて、ブルーサイ

特開平1-294792(7)

T-標準品を5重量%、10重量%と各々加え、
面積比(%)の回折ピークの面積増加比より計算
し、CO₂と反応した水酸化マグネシウムの量を求
め、この値より、CO₂との反応により、生成した
炭酸マグネシウムの生成量(%)とした。その値
が小さい程、反応性が低いと評価した。

④ 平均粒子径(メジアン径)の測定法: -

200 mlビーカーに試料1 gをはかり取り。
これに酸イオン水150 mlを加えて攪拌下、超
音波で2分間分散させる。次いでこの分散液を
コールターカウンタ社製コールターカウンターT
A II型を使用し、アバーチャーチューブ100
mlを用いて測定する。この時得られた累積分布
図より平均粒子径(メジアン径(μm))を求
めた。

試 験 本 体	測定例			比 較 合 成 品	
	C - 1		カーネベック カーネベック		
	B - 1	A - 1			
試験 本 体	初期半島 半島	初期半島 半島	61.0 6.1 2.3 1.3 1.3 26.7	68.5 0.0 0.61 0.09 23.4	
半 島	MgO SiO ₂ CaO Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ Loss	61.1 5.5 2.5 1.5 1.5 29.5	64.2 4.3 1.3 1.2 1.2 26.4	67.5 7.5 24.0 4.6	
組成 半島	アーネサイト組成 半島	30.0 11.3 15.0 28.0 3.9	30.5 11.0 11.0 4.3	39.5 5.0 - - -	
半 島	アーネサイト組成 半島	アーネサイト組成 半島	アーネサイト組成 半島	アーネサイト組成 半島	
半 島	メジアン径(μm)	メジアン径(μm)	メジアン径(μm)	メジアン径(μm)	
半 島	吸油量(cc/g)	吸油量(cc/g)	吸油量(cc/g)	吸油量(cc/g)	
半 島	比容積(g/cm ³)	比容積(g/cm ³)	比容積(g/cm ³)	比容積(g/cm ³)	

表面処理する前のブルーサイトスラリーより過
濾、乾燥して調製した未処理のブルーサイト粒子
粉末2種類(試料A-1, B-1)について、下
記に示す物性測定を行い、その結果を下記第2表
に示した。

なお、前記した合成品を比較例として同様の物
性測定を行い、その結果を第2表に併せ表示
した。

この原料となる天然ブルーサイト(試料番号
A-1およびB-1)150 gと水750 g(ス
ラリー濃度20%)を容積7 lの粗粒ポケットミル
にそれぞれ投入し、フリントボールを粉砕媒体とし
て、8時間回転させ、湿式粉砕を行った。粉砕後
粉砕スクリーン2種類(試料番号A-2, B-2)
を容器に取り出し、約80℃の温度に加熱し、こ
のスラリー液に、予じめ調製されたオレイン酸ア
ンモニウムのエマルジョン水溶液を攪拌下に添加
し、ブルーサイト固形分に対して、オレイン酸ア
ンモニウムの量が2.5重量%に相当する量を加
え、さらに約80℃に保持しながら2時間攪拌
し、各ブルーサイト粒子表面にオレイン酸アンモ
ニウムを一部反応させながら表面処理した。この
表面処理後、過濾、水洗し、110℃で乾燥し
て、オレイン酸アンモニウムで表面処理されたブ
ルーサイト型水酸化マグネシウム系燃焼剤粉末2
種類(試料番号A-4とB-4)を製造した。

ここに製造した2種類のブルーサイト試料のう
ち、オレイン酸アンモニウムによるブルーサイト

卷之二

試験番号	A-3	B-2	合 成 品 (比較例)
メタアンジン (m)	2	2	2
詰錠	ブルーサイト	ブルーサイト	ブルーサイト
ブルーサイト純度 (%)	88	90	100
格子子盤屈折	4.6×10^{-4}	3.8×10^{-4}	2.0×10^{-3}
屈折率 (D.)	1.64	1.56	1.67
CO ₂ との反応性 (%)	43.0	53.0	51.5

6 cm \times 80 cm \times 100) を調製した。

以上の試験用シート片を用いて、それぞれの物理テストを行い、その結果を第3表に表示した。

以下に道熱耐の配合された樹脂製品の物性評価を行ったテスト測定法について記載する。

① 引張り伸び強度テストの割定法：-

上記方法で試験した試験用シートを、関係湿度 90% での、ガスで飽和されたデシケータ中に吊し、30 分の恒温器にて過間静置し、この 2 過間 CO_2 ガス中に曝された試験用シートをダンペク膜に切断後、JIS-K-2113 記載のプラスチックの引張試験方法に準拠して、測定した。伸び残率が大きい程、シートの引張りに対する耐性が強いことを示している。

② 開成ガス性（開白性）テストの測定法：

上記方法で製造した試験用シートを、固体濃度9.0%でCO₂ガスで飽和されたデシケータ中に吊し、30℃の恒温室内で24時間静置し、この24時間での試験用シートの質量増加量を求め、質量増加率(%)で表示し、増加率が小さい程、耐炭酸ガ

封圖平1-294792(8)

次いで、該2種類の試料を用いて、オレフィン系樹脂に配合し、樹脂製品としての評価を引張り伸び強度テストと耐硫酸ガス性（耐白堊性）テストで行い、さらに難燃性を日本規格協会のテストで評価した。

なお、比較例として、同記合成品についても同様にして評価した。

本実験例で選んだ組成は工業用に市販されている東レ社製 EVA (Ethyleac Vinyl Acetate: エチルアセチルビニル酸 : ニトリル 630) と日本ユニカー社製 EEA (Ethyleac Ethyl Acrylate : ニトリル 630) の 2 つを選んだ。

糊剤に対する配合量は、糊剤 100 直径部に対し、試料粉末 130 直径部を加え 3.5 インチの捲線ロールを用い、100℃で 10 分間ロール混練し、成形がテフロン加工されたステンレス製プレス板に挿み、130℃で 7 分間プレスし、各試験用シート片（伸び強度テスト用は厚さ 1.00 ダンベル盤 (JIS K-7113)、耐炭酸ガス性テスト用は 60 mm × 120 mm × 1.00、吸湿酸素発泡樹脂定テスト用は

ヌ性（耐白苔性）に優れていると評価した。

⑥ 限界駆動指紋(%) タストの測定法: 一

(株) 東洋精器製作所製キャンドルは燃焼試験機を使用し、JIS-R-1201記載のA法に準拠して、試験を行い、燃界燃素指数(%)を求め、この指數が大きい程、避燃効果が大きいと評価した。

④ 電気絶縁性(40.0°C)チャストの測定法: -

JIS-K-1123に記載の方法に準拠して、所定量の試料が配合された樹脂シート片（厚さ1.03）を、60%関係湿度に保たれたデシケーター中に24時間（20℃）保持した後、該試験シート片にスズ箔を掩りセリコンを用いて貼り付け、直鋼線により、シートの電気抵抗値を測定し、この測定値から下記式により体積固有抵抗値 ρ (Ω・cm) を求めた。

$$P = R \times \frac{A}{D}$$

μ ：体积固有抵抗值 (g · cm)

A: スズ屈(小さい方)の面積(cm^2)

D : シートの厚さ (cm)

前 3 表

試料番号	合 成 品 (比較例)				
	EVA	EEA	EVA	EEA	EVA
試料の組成 重量% (X)	25.6	68.3	34.3	65.7	33.3
半導体活性度 活性度% (X)	1.1	5.1	2.6	6.2	12.0
燃費燃耗度 燃費燃耗% (X)	24.9	25.0	36.0	25.6	25.5
電気絶縁性 電気絶縁性 (10 ¹⁰ Ω cm)	6.5 × 10 ¹⁰	1.5 × 10 ¹⁰	6.0 × 10 ¹⁰	4.0 × 10 ¹⁰	2.4 × 10 ¹⁰

を選び、下記第4表に示す量割合で表面处理し、
蒸過、水洗、乾燥し、それぞれ表面处理されたブ
ルーサイト型水酸化マグネシウム系阻燃剤2種類
(試験番号2-1及び2-2)を製造した。

なお、表面処理剤として、オレイン酸ソーダを
用いて、同様に表面処理し、乾燥後、イオン交換
水で充分洗浄して調製した。比較例試料も調製し
た。

ここに調製したオレイン酸塩で表面処理された
ブルーサイト系の白煙性が防止された阻燃剤試料
について、実施例1の場合と同様にしてオレフィ
ン系樹脂2種類(EVA, EEA)にそれぞれ樹
脂100部に試料130部を配合し、その各々の
物性測定を行い、その結果を第4表に併せ表示す
る。

特開平1-294782(8)

は上の結果、本発明の方法で製造された2種類
のブルーサイトはいずれも好適な粒子径に調製さ
れており、しかも粒子直径は小さく、端品が良
く発過しており、また配向度が高く、樹脂への配
合時における配向性分散に効果的である。さらに
本実施例におけるオレイン酸塩で表面処理された
ブルーサイトは、CO₂、油和水中での反応性が低く
拘束され、炭酸化しにくい水酸化マグネシウムで
あり、しかも树脂に配合されたシートは炭酸ガス
との反応性が抑制されていることもあるって白煙性
がなく、しかも燃焼性に優れていることが合成品
の場合と比較するとよく理解される。

実施例2

本実施例で、脂肪酸のアンモニウム塩またはア
ミン塩で表面処理された水酸化マグネシウム系阻
燃剤について説明する。

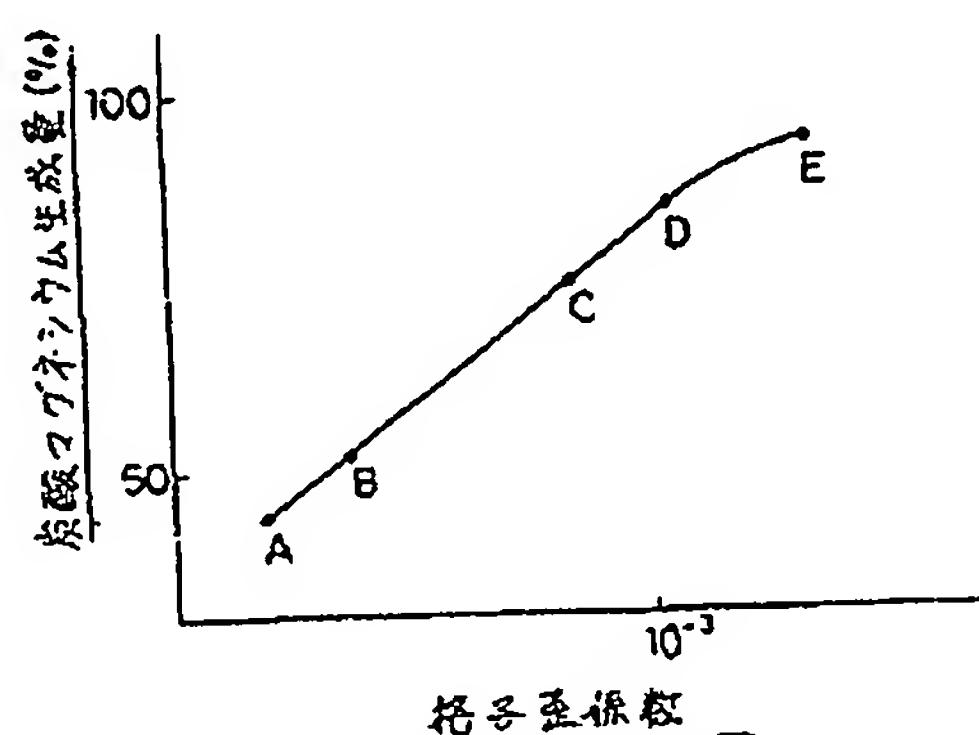
天然ブルーサイトの粗式粉砕スラリーとしては
実施例1にて記載の方法で調製した試料番号A-
2のスラリーを用いて、実施例1に記載と同様の
方法により、市販1級其商より2種類の脂肪酸塩

第 4 表

試験番号	2 - 1					2 - 2					2 - 3				
	EVA	EEA	EVA	EEA	EVA	EVA	EEA	EVA	EEA	EVA	EVA	EEA	EVA	EEA	EVA
実施例実験 結果の表示 方法の表示															
試験番号 (1)	2.9		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5
試験の組成 重量% (X)	EVA	EEA	EVA	EEA	EVA	EVA	EEA	EVA	EEA	EVA	EVA	EEA	EVA	EEA	EVA
半導体活性度 活性度% (X)	42.1	63.3	92.1	84.9	91.9	88.9	88.9	82.9	82.9	82.9	82.9	82.9	82.9	82.9	82.9
燃費燃耗度 燃費燃耗% (X)	1.0	1.2	0.1	1.1	4.2	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
電気絶縁性 電気絶縁性 (10 ¹⁰ Ω cm)	21.4	25.0	19.0	22.3	23.5	23.5	23.5	14.1 × 10 ¹⁰							

特開平1-294792(10)

第1図



A: 実施例1記載の試料番号A-3
 B: 実施例1記載の試料番号B-3
 C: 実施例1記載の試料番号合成品(比較例)

特許出願人 水原化学工業株式会社

代理人 弁理士 鈴木 邦男

代理人 弁理士 庄子 卓

第2図

